



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 42 082 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 42 082.2
㉑ Anmeldetag: 14. 12. 92
㉒ Offenlegungstag: 16. 6. 94

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 F 246/00
C 08 F 220/60
C 08 F 220/12
C 08 F 220/06
C 09 D 5/16
C 09 D 133/00
// (C08F 220/60,
220:12,220:06,212:08)
(C09D 133/24,133:06,
133:02,125:08)

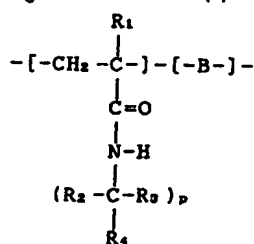
DE 42 42 082 A 1

⑦ Anmelder:
Witco GmbH, 59192 Bergkamen, DE

⑦ Erfinder:
Gerigk, Ursula, Dr., 4354 Datteln, DE; Ventur, Dirk,
Dr., 4630 Bochum, DE

⑤4 Hydrolisierbare polymere Harze und Bindemittel für bewuchsverhindernde Anstriche

⑤7 Die Erfindung betrifft hydrolisierbare polymere Harze der allgemeinen Formel (2)



mit

$R_1 = H, CH_3$

$R_2 = H, C_1-C_4$ -Alkylgruppen

$R_3 = H, C_1-C_4$ -Alkylgruppen

$p = 0-4$

$R_4 = (CH_2)_n (Y)_m (CH_2)_o N^+ R_5 R_6 R_7 X^-$ mit

$n = 0-8$

$m = 0, 1$

$Y =$ substituierte Phenylringe der allgemeinen Formel

$C_6H_2R_8R_9$ mit $R_8, R_9 = H, CH_3, Br, Cl, NO_2, CN$

$o = 0-2$

$R_5, R_6, R_7 = H$, lineare oder verzweigte C_1-C_{18} Alkylgruppen, substituierte Benzylgruppen des Typs $-CH_2-C_6H_4R_{10}$ mit R_{10}

$= H, Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3$

$X = Br, Cl, I$

oder

$= (CH_2)_q COOR_{11}$ mit

$R_{11} = H, C_1-C_8$ -Alkylgruppen, unsubstituierte oder mono-substituierte Benzyl- oder Phenylgruppen mit $H, Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3$ als Substituenten

$q = 0-2$

$B =$ Baustein des vorher ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem prozentualen Anteil von ≥ 80 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymeres, das infolge einer hydrolytischen Spaltung bei Kontakt mit Wasser - speziell mit Meerwasser - als langsam hydrolysierendes Bindemittelsystem für Antifoulingfarben geeignet ist. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden dabei in den...

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 04. 94 408 024/358

13/40

DE 42 42 082 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft zinnfreie, wasserlösliche, langsam hydrolysierbare, polymere Bindemittelsysteme, die — gegebenenfalls in Kombination mit Bioziden — zum Schutz von Unterwasserflächen gegen den Bewuchs durch Meeresorganismen eingesetzt werden können.

Oberflächen, die mit Meerwasser in Berührung kommen, wie z. B. Boote, Schiffe, Bohrplattformen, Netze oder Unterwasserpipelines werden unter geeigneten Bedingungen innerhalb kürzester Zeit durch Meeresorganismen wie z. B. Algen, Seegrass, Muscheln, Röhrenwürmer, Schwämme etc. besiedelt.

Ein Bewuchs dieser Unterwasserflächen durch diese Organismen führt in vielen Fällen zu erhöhten Unterhaltungs- und Wartungskosten und bei Schiffen — bedingt durch den erhöhten Reibungswiderstand im Wasser bei Bewuchs des Schiffsrumpfes — zu einer deutlichen Erniedrigung der Geschwindigkeit bzw. zu einem entsprechenden Mehrverbrauch an Treibstoff.

Um eine Besiedlung der Oberflächen zu vermeiden, wird daher in vielen Fällen die Oberfläche durch Aufbringen eines Anstrichsystems, das geeignete Antibewuchsstoffe enthält, geschützt.

Durch Kontakt mit Meerwasser werden die Antibewuchsstoffe aus dem Anstrichsystem herausgelöst und können so ihre Wirkung gegenüber Meeresorganismen entfalten. Um einen möglichst langlebigen Schutz gegenüber den möglichen Oberflächenbesiedlern zu erzielen, wird eine kontinuierliche, dosierbare Abgabe des Antibewuchsstoffes aus dem Anstrichsystem angestrebt.

Im allgemeinen bestehen diese Anstrichsysteme — oft auch als Antifoulingssysteme bzw. Antifoulingfarben bezeichnet — aus einem bioziden oder nicht-bioziden polymeren Bindemittel, Co-Bioziden und Pigmenten.

Als polymere Bindemittel werden oftmals Poly(meth)acrylate, Polyester, Epoxyverbindungen, Chlorkautschuk, Harze oder andere, filmbildende Systeme eingesetzt.

Die erfolgreichsten Antifoulinganstriche in den letzten Jahren sind sogenannte selbstglättende ("self-polishing") Anstriche, die Bindemittelsysteme verwenden, in denen die Seitengruppen einer linearen Polymereinheit in einem ersten Schritt durch Reaktion mit Meerwasser abgespalten werden, und dadurch das verbleibende Polymergerüst wasserlöslich oder wasserdispersierbar wird.

In einem zweiten Schritt erfolgt die Auswaschung oder Erosion des wasserlöslichen Teils des Gesamtpolymeren von der Farboberfläche durch die Bewegung des Schiffes oder des umgebenden Wassers unter gleichzeitiger Bereitstellung einer frischen Oberfläche, die erneut eine Reaktion mit Meerwasser eingehen kann. Derartige Farbsysteme sind z. B. in GB 1 124 297 und GB 1 457 590 beschrieben.

Der Vorteil dieser Farbsysteme liegt in der kontrollierten Abgaberate der inkorporierten Bioziden unter gleichzeitiger Ausbildung von neuen, glatten Oberflächen.

Die einzigen — in größerem Maße kommerziell signifikanten — Bindemittelsysteme mit den oben genannten Eigenschaften sind Copolymere von Triorganozinnestern — speziell Tri-n-butylzinnester — von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren. In vielen Fällen werden substituierte (Meth)acrylsäuren als ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt.

Neben der bioziden Wirksamkeit der Organozinngruppe gegenüber Meeresorganismen zeichnen sich diese organozinnhaltigen Bindemittelsysteme insbesondere durch die oben erwähnte kontrollierbare Hydrolysierbarkeit im Meerwasser aus.

Die hierdurch erzielte Bewuchsfreiheit der Unterwasserflächen durch kontrollierbare Abgaberraten der eingesetzten Bioziden und Pigmente sowie die gleichzeitige stetige Glättung der Oberflächen durch Abspaltung der wasserlöslichen Teile des Polymergerüsts stellt einen wichtigen wirtschaftlichen Vorteil dieser Systeme dar.

In jüngster Zeit wurde gerade über den Einsatz von organozinnbasierenden Antifoulingssystemen speziell für den Yachtbereich, wo eine so starke biozide Wirksamkeit, wie sie die Tri-n-butylzinnverbindungen aufweisen, nicht notwendig ist, lebhaft diskutiert, und einige Länder haben bereits den Einsatz der organozinnbasierenden Systeme für den Yacht-Bereich stark eingeschränkt oder sogar verboten.

Es besteht daher für diesen Einsatzbereich ein entsprechender Bedarf nach alternativen, sich langsam in Wasser auflösenden Farbsystemen.

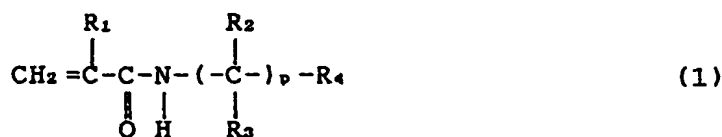
In der Literatur sind verschiedene Gruppen, die ebenfalls in Meerwasser hydrolysierbare Reste aufweisen, als potentielle Substituenten für die Triorganozinnverbindungen aufgeführt. Sie haben aber bis heute kaum eine kommerzielle Verbreitung gefunden.

So werden in WO 84/02915 ein Vielzahl möglicher Gruppen, die mit carbonsäurehaltigen Polymeren leicht hydrolysierbare Esterbindungen bilden sollen, aufgeführt. Auch EP-A-0 131 626, EP-A-0 201 279, EP-A-0 204 444, EP-A-0 204 456, EP-A-0 232 006, EP-A-0 289 481, EP-A-0 343 897 beschreiben wasserlösliche, zum Teil selbstglättende oder im Kontakt mit Wasser erodierbare Polymersysteme.

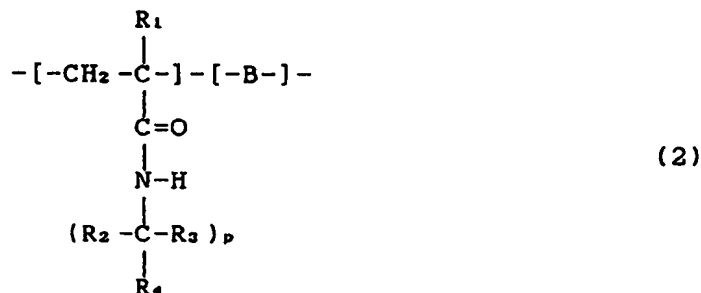
In einer Vielzahl von Patentanmeldungen bzw. Patenten (u. a. EP-A-0 113 038, EP-A-0 161 881, EP-A-0 250 325, EP-A-0 256 312, EP-A-0 419 654, EP-A-0 428 970, EP-A-0 464 957) werden Verfahren zur Darstellung von Quaternisierungsprodukten von tertiären Aminoalkylamiden der Acryl- und Methacrylsäuren bzw. die Verwendung der polymeren, tertiären oder quaternären Aminoalkylamide als Dispersier-, Flockungs- oder Wasseraufbereitungshilfsmittel bzw. als adsorbierendes Material für die Freisetzung von wasserlöslichen organischen Verbindungen beschrieben. Eine Verwendung von zyklischen tertiären Amiden oder Imiden als nicht-reaktive Bestandteile von Antifoulingbindemittelsystemen wird in EP-A-0 289 481 erwähnt.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neues Bindemittelsystem, das für den Einsatz in wasserlöslichen langsam hydrolysierbaren Antifoulingssystemen geeignet ist.

Durch Copolymerisation einer monomeren Einheit der allgemeinen Formel (1)



mit einem geeigneten Co-Monomeren können die erfindungsgemäßen hydrolysierbaren polymeren Harze der allgemeinen Formel (2)



mit

$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4\text{-Alkylgruppen}$

$\text{R}_3 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4\text{-Alkylgruppen}$

$p = 0-4$

$\text{R}_4 = (\text{CH}_2)_n (\text{Y})_m (\text{CH}_2)_o \text{N}^+ \text{R}_5 \text{R}_6 \text{R}_7 \text{X}^-$ mit

$n = 0-6$

$m = 0, 1$

$\text{Y} =$ substituierte Phenylringe der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_8\text{R}_9$ mit $\text{R}_8, \text{R}_9 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CN}$

$o = 0-2$

$\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7 = \text{H}$, lineare oder verzweigte $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ Alkylgruppen, substituierte Benzylgruppen des Typs $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{R}_{10}$ mit $\text{R}_{10} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3$

$\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$

oder

$= (\text{CH}_2)_q \text{COOR}_{11}$ mit

$\text{R}_{11} = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_6\text{-Alkylgruppen}$, unsubstituierte oder monosubstituierte Benzyl- oder Phenylgruppen mit $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3$ als Substituenten

$q = 0-2$

$\text{B} =$ Baustein des vorher ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem prozentualen Anteil von ≥ 80 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymeres dargestellt werden.

Diese polymeren Harze sind ein Gegenstand der Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind hydrolysierbare prepolymeren Harze der allgemeinen Formel (2), worin $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ und worin in R_4 die Reste $\text{R}_5, \text{R}_6 = \text{CH}_3$ und R_7 Benzylrest bedeuten, mit $n = 2, m, o = 0$ und $p = 1$ sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind polymere Bindemittelsysteme für bewuchsverhindernde Anstrichmittel zum Schutz von maritimen Oberflächen, im wesentlichen bestehend aus

a) polymeren Harzen der allgemeinen Formel (2) und gegebenenfalls

b) Co-Bioziden und gegebenenfalls

c) üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Verlaufsmitteln.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Co-Monomere B sind ethylenisch ungesättigte Monomere wie z. B. Acrylat- oder Methacrylate, Styrole, Acrylnitrile oder Vinylverbindungen – vorzugsweise aber eine monomere Acrylat- oder Methacrylatverbindung wie z. B. Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Amylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid.

Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit und Hydrolysierbarkeit des gesamten Bindemittelsystems können bis zu 10% des Gesamtanteils an Co-Monomer B auch durch Acrylsäure bzw. Alkylacrylsäure mit Alkyl = verzweigte oder unverzweigte $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Gruppen oder durch entsprechende Alkylacrylate mit Hydroxylgruppen substituiert werden.

Die Darstellung des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems erfolgt durch radikalische oder ionische Copolymerisation der entsprechenden Amid-Verbindung mit den Co-Monomeren.

In Abhängigkeit von dem Lösungsverhalten der Ausgangsmonomeren kann als Radikalinitiator z. B. Ben-

zoylperoxid, Azoisobutyronitril, Ammoniumpersulfat, 2,2-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid (Einsatzkonzentration: 0,01–2 Gew.-% der eingesetzten Monomerenmenge) in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. Toluol, Xylol, Cyclohexan, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Heran oder Heptan, Butanol, Methylcetylketon, Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Petroleumbenzin, Wasser, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Ethern (z. B. Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether) oder Mischungen dieser Lösungsmittel (z. B. Butanol/Solvesso 100 1 : 1) miteinander verwendet werden.

Zur Copolymerisation werden die Ausgangsverbindungen und der Initiator unter Stickstoff in einem geeigneten Lösungsmittel erhitzt oder in das erhitzte Lösungsmittel zugetropft.

In Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung der Ausgangsmischung, der Reaktionszeit, der Zugabegeschwindigkeit und dem Anteil am Initiatoren — gegebenenfalls auch durch Zusatz geeigneter Inhibitoren wie z. B. Mercaptane — können polymere Bindemittelsysteme unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Molekulargewichten im Bereich von ca. 50 000–150 000 synthetisiert werden.

Beispiele

Beispiel 1

300,3 g Methylmethacrylat (MMA), 255,5 g Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DAPMA) und 536,1 g Xylol werden zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Anschließend werden 8,9 g Azoisobutyronitril (AIBN) zugegeben und die Lösung bei 80°C unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 4 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 50-%ige Lösung mit einer Viskosität von 0,97 Pa·s.

Beispiel 2

150,1 g Methylmethacrylat (MMA), 213,3 g Butylmethacrylat (BMA), 255,5 g Dimethylaminopropylmethacrylamid (DAPMA) und 536,1 g Xylol werden unter Stickstoff zusammengegeben. Nach Zugabe von 8,9 g Azoisobutyronitril (AIBN) wird die Lösung auf 80°C erwärmt und 4 h Stunden lang copolymerisiert. Es entsteht eine 50-%ige Lösung mit einer Viskosität von 1,01 Pa·s.

Beispiel 3

150,1 g Methylmethacrylat (MMA) 156,2 g Styrol (STY) 255,5 g Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DAPMA), 8,9 g Azoisobutyronitril (AIBN) und 536,1 g Xylol werden zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 50-%ige Lösung mit einer Viskosität von 0,99 Pa·s.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 170 g Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DAPMA) und 296,6 g Butanol, die auf 70°C erwärmt wird, werden innerhalb einer Stunde 126,6 g Benzylchlorid unter Rühren langsam zugetropft. Die Lösung wird eine weitere Stunde bei 70°C gerührt und dann abgekühlt.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 170 g Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DAPMA) und 296,6 g Butanol, die auf 70°C erwärmt wird, werden innerhalb einer Stunde 141,9 g Methyljodid unter Rühren langsam zugetropft. Die Lösung wird eine weitere Stunde bei 70°C gerührt und dann abgekühlt.

Beispiel 6

80 g einer 50-%igen Lösung der quaternären Ammoniumverbindung (Beispiel 4) in Butanol werden mit 360 g MMA, 9 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 260 g Butanol und 300 g Solvesso 100 zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4–5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 9,7 Pa·s und einem quaternären Wirkstoffgehalt (prozentualer Anteil der NR₄⁺-Gruppe am Gesamtpolymeren) von 10%.

Beispiel 7

80 g einer 50-%igen Lösung der quaternären Ammoniumverbindung (Beispiel 5) in Butanol werden mit 360 g MMA, 9 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 260 g Butanol und 300 g Solvesso 100 zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4–5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 9,7 Pa·s und einem quaternären Wirkstoffgehalt (prozentualer Anteil der NR₄⁺-Gruppe am Gesamtpolymeren) von 10%.

Beispiel 8

80 g der quaternären Ammoniumverbindung (50-%ige Lösung in Butanol) des Beispiels 4 werden mit 288 g MMA, 72 g Butylmethacrylat, 8,6 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 260 g Butanol und 300 g Solvesso

100 zusammengegeben. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4—5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 8 Pa·s und einem Wirkstoffgehalt von 10%.

Beispiel 9

80 g der quaternären Ammoniumverbindung (50-%ige Lösung in Butanol) des Beispiels 5 werden mit 288 g MMA, 72 g Butylmethacrylat, 8,6 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 260 g Butanol und 300 g Solvesso 100 zusammengegeben. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4—5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 8 Pa·s und einem Wirkstoffgehalt von 10%.

Beispiel 10

75,5 g der quaternären Ammoniumverbindung (50-%ige Lösung in Butanol) aus dem Beispiel 4 werden mit 250 g MMA, 52 g Styrol, 9,4 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 207,6 g Butanol und 283,2 g Solvesso 100 zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4—5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 1,2 Pa·s und einem Wirkstoffgehalt von 10%.

Beispiel 11

75,5 g der quaternären Ammoniumverbindung (50-%ige Lösung in Butanol) aus dem Beispiel 5 werden mit 250 g MMA, 52 g Styrol, 9,4 g Dibenzoylperoxid und einer Mischung aus 207,6 g Butanol und 283,2 g Solvesso 100 zusammengegeben und mit Stickstoff entlüftet. Bei 80°C wird unter Rühren im Stickstoffstrom 4—5 h lang copolymerisiert. Es entsteht eine 40-%ige Lösung mit einer Viskosität von 1,2 Pa·s und einem Wirkstoffgehalt von 10%.

Beispiel 12

Die Darstellung von 3-Acrylamido-3-methyl-butansäure erfolgte analog der von D. I. Hoke und R. D. Robins beschriebenen Methode (J. Polym. Sci., 1972, 10, 3311—3315):

25,7 g 3-Acrylamido-3-methyl-butansäure und 16,2 g Benzylalkohol werden in 18 g Xylol und 90 g Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) gelöst. Nach Zugabe von 0,3 g Hydrochinon, 0,6 g MBTO und 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure als Veresterungskatalysatoren wird 3 h lang im Vakuum bei 80°C kontinuierlich das durch die Veresterung entstehende Wasser am Wasserabscheider entfernt. Nach vollständiger Veresterung werden 30 g MMA und 1,5 g AIBN zugegeben und anschließend wird 4 h lang in einer Stickstoffatmosphäre bei 80°C copolymerisiert. Es entsteht eine 40%ige Lösung mit einer Viskosität von 0,145 Pa·s.

Zur Bestimmung der Hydrolyseraten der erfindungsgemäßen Bindemittelsysteme im alkalischen Milieu wurden die Leitfähigkeits- bzw. pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Eine direkte Messung im Meerwasser (pH: 8,1—8,3) war aus meßtechnischen Gründen (hohe Eigenleitfähigkeit durch den Salzgehalt) nicht möglich.

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

300 ml bidestilliertes und entgastetes Wasser wurden in einem Dreihalskolben — ausgerüstet mit einem Rührer, pH-Elektrode (Fa. WTW Typ E50-1,5) und einer Leitfähigkeitselektrode (Fa. WTW, Typ LTA 1, Zellkonstante 0,996) — mittels Zugabe von NaOH-Plättchen auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Das gesamte System wurde auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert (Haake Thermostat GH-D8). Als Meßgeräte wurden ein pH-Meter (Fa. WTW, Typ pH 192) bzw. Leitfähigkeitsmeßgerät (Fa. WTW Typ LF 530), die mit einem Vierkanalschreiber (Fa. Linseis, Typ 2046, Einschübe G 14.186 bzw. G 7406) verbunden waren, eingesetzt.

Das Bindemittelsystem in Lösung wurde auf Glasperlen mit einem Durchmesser von 3 mm aufgebracht und das Lösungsmittel mit Hilfe einer Vakuumpumpe entfernt. Die Einwaage des polymeren Bindemittelsystems wurde so gewählt, daß nach vollständiger Reaktion noch ein ca. 50% Natronlaugeüberschuß vorhanden war.

Zur Bestimmung der Hydrolyseraten wurden dann die Leitfähigkeits- bzw. pH-Wert-Veränderungen mit der Zeit gemessen und über den Schreiber protokolliert. Die Meßdauer betrug 24 h.

Die folgende Tabelle zeigt deutlich, daß das erfindungsgemäße Bindemittelsystem unter den gewählten Bedingungen im alkalischen Milieu langsam hydrolysiert.

Tabelle 1

Hydrolyse von Bindemittelsystemen

Bindemittelsystem	prozentualer Anteil der potentiellen Abgangsgruppen, die innerhalb von 24 Stunden hydrolysiert werden
TBTM (monomer)	76,8
Standard-Copolymer (TBTM/MMA 1 : 2)	29,5
Polymer aus Beispiel 4	14,9

Zur Darstellung der Antifoulingfarbsysteme wird das erfindungsgemäße polymere Bindemittelsystem mit Pigmenten und gegebenenfalls mit Bioziden in einem geeigneten Lösungsmittel gemischt.

Die Pigmente sind hierbei vorzugsweise schwerwasserlösliche Pigmente wie z. B. Kupferoxid, Kupferthiocyanat, Zinkoxid oder Zink-bis(dimethyldithiocarbamat) mit zusätzlichen bioziden Eigenschaften oder nicht-biozide, unlösliche Pigmente wie Titandioxid oder Eisenoxid.

Die eingesetzten wasserunlöslichen Pigmente verzögern aufgrund ihrer Eigenschaften die hydrolytische Auflösung des Antifoulingfarbsystems.

Die eingesetzten Konzentrationen der unlöslichen Pigmente können bis 40 Gew.-% der Gesamtpigmentmenge betragen — vorzugsweise aber kleiner 20 Gew.-%.

Das Verhältnis des polymeren Bindemittels zur gesamten Pigmentkonzentration sollte derart sein, daß die Pigmentvolumenkonzentration über 25% im Trockenfilm liegt — vorzugsweise ist die Pigmentvolumenkonzentration 35—50%.

Als Cobiozide können unter anderem erfindungsgemäß folgende Verbindungen in einer Größenordnung von 2—25 Gew.-%, vorzugsweise 2—12 Gew.-%, eingesetzt werden: Dichlorphenyl-dimethylharnstoff, 2-Methylthio-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin, Zink-pyrithion, 2-(thiocyanomethyl)benzothiazol, 4,5-Dichloro-2-N-octyl-4-isothiazolin-3-on, 2,4,5,6-Tetrachlorophthalonitril, Dichlofluanid.

Geeignete Lösungsmittel für diese Antifoulingfarben sind z. B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol, Xylol, Heptan, aber auch Alkohole wie Butanol, Ketone wie Methylisobutylketon oder Ester wie Ethyl- oder Butylacetat, Erdöl-Kohlenwasserstoff-Fractionen wie z. B. Ligroin, Benzin, oder auch Wasser, Dimethylformamid oder Mischungen der aufgeführten Lösungsmittel (z. B. Butanol/Solvesso 100 1 : 1) untereinander.

Die Farbsysteme können fernerhin einen Weichmacher z. B. Tritolylphosphat, Diisooctylphthalat, Tributylphosphat, Polyvinylmethylether oder ein substituiertes Sulfonamid wie z. B. N-Ethyl-p-Toluolsulfonamid sowie andere Hilfs-, Dispergier-, Antiabsetz-, Füll-, Beschleunigungs-, Verzögerungs- und Färbemittel oder Sikkative wie z. B. Talk, Bentone, Kobaltnaphthenat, Blaupigmente enthalten.

Die Aufbringung der bewuchshemmenden Anstrichfilme auf die zu schützende Oberfläche erfolgt nach den üblicherweise angewendeten Methoden wie z. B. Tauchen, Anstreichen, Spritzen oder Sprühen.

Antifoulinganstrich 1

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 1 (40-%ige Lösung in Xylol), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (Geliermittel auf Basis Montmorillonit-Erde, Titangesellschaft, 6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Xylol werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 2

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 2 (40-%ige Lösung in Xylol), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Xylol werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 3

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 3 (40-%ige Lösung in Xylol), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Xylol werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 4

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 2 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 20 g Titandioxid RN 57 und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 5

73,2 g der quaternären Ammoniumverbindung aus Beispiel 6 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (Geliermittel auf Basis Montmorillonit-Erde, Titangesellschaft) (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 6

73,2 g quaternären Ammoniumverbindung aus Beispiel 7 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 20 g Titandioxid RN 57 (Bayer) und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 7

73,2 g der quaternären Ammoniumverbindung aus Beispiel 8 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 8

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 9 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 20 g Titandioxid RN 57 und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 9

73,2 g der quaternären Ammoniumverbindung aus Beispiel 10 (40-%ige Lösung in Butanol/Solvesso 100 1 : 1), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Butanol/Solvesso 100 1 : 1 werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Antifoulinganstrich 10

73,2 g des Copolymeren aus Beispiel 12 (40-%ige Lösung in Xylol), 5 g Kupfer(I)oxid, 13 g Zinkoxid, 11,1 g Bentone 38 (6-%ige Lösung in Xylol) und 10 g Xylol werden eine Stunde lang intensiv vermahlen.

Das erfindungsgemäße Bindemittelsystem weist — wenn der Substituent R_4 eine quaternäre Ammoniumverbindung des Typs $N^+R_5R_6R_7X^-$ ist — eine biozide Wirksamkeit gegenüber Meeresorganismen auf. Die Substituenten R_5 , R_6 , R_7 entsprechen hierbei verzweigten bzw. unverzweigten C_1-C_{18} -Alkyl- bzw. substituierten Benzylgruppen des Typs $-CH_2-C_6H_4R_{10}$ mit $R_{10} = H, Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3$.

Dieser biozide Effekt des erfindungsgemäßen Bindemittelsystems mit den Substituenten $-N^+R_5R_6R_7X^-$ kann durch die Verwendung von schlecht wasserlöslichen Pigmenten wie Kupferoxid, Kupferthiocyanat oder Zinkthiocarbamate oder zusätzlich durch andere Biozide wie z. B. 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril, 2-Methylthio-4-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin, 2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol, 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 3-Iodo-2-propynyl-butylcarbamate, Dibromsuccinate, Dichlofluamid, Diphenylamin, Isothiazolone, Mangan-ethylenbisdithiocarbamate, metallorganische Verbindungen, Tetramethylthiuram-disulfid, Zinkbis(dimethyldithiocarbamate), Zinkpyrithion, verstärkt oder erweitert werden.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Bindemittelsysteme gegenüber Meeresorganismen wurde durch Auslagerungsversuche sowohl im Mittelmeer als auch in der Nordsee ermittelt.

Zu diesem Zweck wurden Testplatten aus Polyvinylchlorid ($10 \times 15 \times 0,4$ cm) mit Antifoulinganstrichen versehen.

Nach der Entfettung wurden die PVC-Platten zweimal mit der Antifoulingfarbe gestrichen und 48 Stunden getrocknet. Die Trockenfilmdicke lag bei 80–120 μm .

Die PVC-Platten wurden anschließend in einem Kunststoffrahmen eingespannt und über einen Zeitraum von 12 Monaten ca. 0,3–0,5 m unter der Wasseroberfläche ausgelagert. Als Vergleichsprobe dienten unbehandelte PVC-Platten.

Die nachfolgende Tabelle zeigt deutlich, daß die erfindungsgemäßen Bindemittelsysteme, wo R_4 eine quaternäre Ammoniumverbindung des Typs $-N^+R_5R_6R_7X^-$ ist, in dem Beobachtungszeitraum eine biozide Wirksamkeit gegenüber tierischem und pflanzlichen Bewuchs aufweisen.

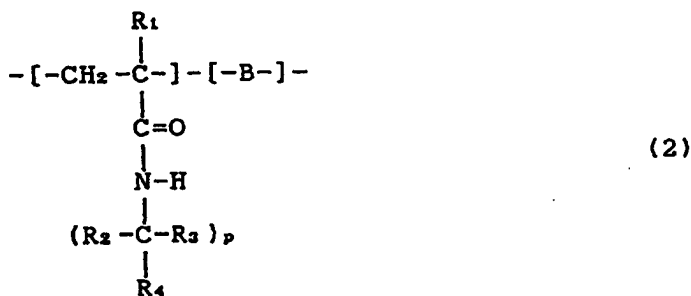
Die Testplatten ohne die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigten einen starken Bewuchs durch Algen, Balaniden und Muscheln.

Tabelle 2

	3 Monate	6 Monate	12 Monate
Antifoulinganstrich 5	0	1	2
Antifoulinganstrich 6	0	3	5
Antifoulinganstrich 7	0	2	3
Antifoulinganstrich 8	0	2	5
Antifoulinganstrich 9	0	1	3
Vergleichsbeispiele			
unbehandelte PVC-Platte	10	10	10
Antifoulinganstrich 1	0	4	8
0 = kein Bewuchs 5 = 50 % Bewuchs 10 = kompletter Bewuchs			

Patentansprüche

1. Hydrolysierbare polymere Harze der allgemeinen Formel



mit

 $R_1 = H, CH_3$ $R_2 = H, C_1-C_4$ -Alkylgruppen $R_3 = H, C_1-C_4$ -Alkylgruppen $p = 0-4$ $R_4 = (CH_2)_n (Y)_m (CH_2)_o N^+ R_5 R_6 R_7 X^-$ mit $n = 0-6$ $m = 0, 1$ $Y =$ substituierte Phenylringe der allgemeinen Formel $C_6H_2R_8R_9$ mit $R_8, R_9 = H, CH_3, Br, Cl, NO_2, CN$ $o = 0-2$ $R_5, R_6, R_7 = H$, lineare oder verzweigte C_1-C_{18} Alkylgruppen, substituierte Benzylgruppen des Typs $-CH_2-C_6H_4R_{10}$ mit $R_{10} = H, Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3$ $X = Br, Cl, I$ oder $= (CH_2)_q COOR_{11}$ mit $R_{11} = H, C_1-C_6$ -Alkylgruppen, unsubstituierte oder monosubstituierte Benzyl- oder Phenylgruppen mit $H,$ $Cl, Br, I, NO_2, CN, CH_3$ als Substituenten $q = 0-2$ $B =$ Baustein des vorher ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem prozentualen Anteil von

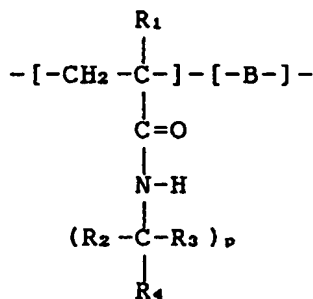
≥ 80 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymeres.

2. Hydrolysierbare präpolymere Harze der allgemeinen Formel (2) worin $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2, R_3 = \text{H}$ und worin in R_4 die Reste $R_5, R_6 = \text{CH}_3$ und R_7 Benzylrest sind mit $n = 2$, $p = 1$, $m = 0$, $o = 0$.

3. Hydrolysierbare polymere Harze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 2–5 Gew.-% des Bausteins B der allgemeinen Formel (2) Acrylsäure ist.

4. Polymere Bindemittelsysteme für bewuchsverhindernde Anstrichsmittel zum Schutz von maritimen Oberflächen, im wesentlichen bestehend aus

a) polymeren Harzen der allgemeinen Formel (2)



(2)

mit

$R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$R_2 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylgruppen

$R_3 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylgruppen

$p = 0-4$

$R_4 = (\text{CH}_2)_n (\text{Y})_m (\text{CH}_2)_o \text{N}^+ \text{R}_5 \text{R}_6 \text{R}_7 \text{X}^-$ mit

$n = 0-6$

$m = 0, 1$

$\text{Y} =$ substituierte Phenylringe der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_8\text{R}_9$ mit $R_8, R_9 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CN}$

$o = 0-2$

$R_5, R_6, R_7 = \text{H}$, lineare oder verzweigte $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ Alkylgruppen, substituierte Benzylgruppen des Typs $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{R}_{10}$ mit $\text{R}_{10} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3$

$\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ oder

$= (\text{CH}_2)_q \text{COOR}_{11}$ mit

$\text{R}_{11} = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkylgruppen unsubstituierte oder monosubstituierte Benzyl- oder Phenylgruppen mit $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CH}_3$ als Substituenten

$q = 0-2$

$\text{B} =$ Baustein des vorher ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem prozentualen Anteil von ≥ 80 Gew.-%, bezogen auf Gesamtpolymeres

und gegebenenfalls

b) Co-Bioziden und gegebenenfalls

c) üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, Pigmenten, Weichmachern Verlaufsmitteln.

5. Polymere Bindemittelsysteme gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Harze gemäß a) in Mengen von 15–40 Gew.-%, bezogen auf Gesamtsystem, mitverwendet werden.

6. Polymere Bindemittelsysteme gemäß den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Biozide Dichlorphenyl-dimethylharnstoff, 2-Methylthio-tert.-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin, Zink-py-rithion, 2-(thiocyanomethyl)benzothiazol, 4,5-Dichloro-2-N-octyl-4-isothiazolin-3-on, 2,4,5,6-Tetrachlo-rophthalonitril, Dichlofluorid eingesetzt werden.

- Leerseite -